



ES9800314



**Ciemat**

Centro de  
Investigaciones Energéticas,  
Medioambientales  
y Tecnológicas

---

Miner <sup>□</sup>

Estudio de las Condiciones  
Analíticas para la Determinación  
de Cadmio en Cenizas de Carbón  
mediante GFAAS con Evaluación  
de Varios Modificadores de Matriz

M. I. Rucandio

M. D. Petit

29 - 50

2

Informes Técnicos Ciemat

**855**

julio, 1998

Estudio de las Condiciones  
Analíticas para la Determinación  
de Cadmio en Cenizas de Carbón  
mediante GFAAS con Evaluación  
de Varios Modificadores de Matriz

M. I. Rucandio  
M. D. Petit

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

**Depósito Legal:** M-14226-1995  
**NIPO:** 238-98-002-5  
**ISSN:** 1135-9420

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

400100; 540120

CADMIUM; ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY; GRAPHITE FURNACE; COAL; FLY  
ASH; MODIFICATION

## **"Estudio de las Condiciones Analíticas para la Determinación de Cadmio en Cenizas de Carbón mediante GFAAS con Evaluación de varios Modificadores de Matriz"**

Rucandio Sáez, M<sup>a</sup> Isabel; Petit Domínguez, M<sup>a</sup> Dolores  
34 pp. 11 figs. 18 refs.

### **Resumen:**

Se ha desarrollado un nuevo método para la determinación de cadmio en cenizas de carbón mediante espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS). Se han optimizado las condiciones analíticas y diferentes parámetros instrumentales. En una primera fase, se han ensayado varios tipos de modificadores de matriz, deduciéndose que la mezcla formada por 2% de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y 0,4% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HNO}_3$  0,5N es la que proporciona la mayor sensibilidad. En una segunda fase, se ha llevado a cabo una optimización de diferentes condiciones empleando dicho modificador: temperaturas de calcinación y de atomización, rampa de calentamiento, etc. Se ha comprobado que, empleando la plataforma de L'vov, las señales del fondo disminuyen significativamente, siendo las absorbancias netas semejantes a las obtenidas prescindiendo de la misma. El empleo del método directo de análisis frente a patrones da lugar a resultados semejantes a los proporcionados por el método de adición estándar.

## **"Study of the Analytical Conditions for the Determination of Cadmium in Coal Fly Ashes by GFAAS with Evaluation of Several Matrix Modifiers"**

Rucandio Sáez, M<sup>a</sup> Isabel; Petit Domínguez, M<sup>a</sup> Dolores  
34 pp. 11 figs. 18 refs.

### **Abstract:**

A new method for the determination of cadmium in coal fly ash samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) has been developed. Analytical conditions and different instrumental parameters have been optimized. In a first step, several types of matrix modifiers have been tested and a mixture of 2%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  with 0.4%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  in 0.5N  $\text{HNO}_3$  has been selected, since it provides the highest sensitivity. In a second step, an optimization of several conditions, using the selected modifier, has been carried out, such as ashing and atomization temperatures, heating rate, etc. The influence of the use of a L'vov platform on the analytical and background signals has been studied, showing a significative decrease on the background signal, being the net absorbances similar to those obtained in absence of the platform. Using the optimal conditions, the direct method with standard samples provides cadmium concentrations consistent with those obtained using the standard addition method.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	3
2. INSTRUMENTACIÓN, REACTIVOS Y MÉTODOS .....	5
3. PROCEDIMIENTOS DE DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS .....	7
4. EVALUACIÓN DE DIFERENTES MODIFICADORES DE MATRIZ.....	8
4.1. Estudio de distintos modificadores a 600°C .....	8
4.2. Eficacia de los distintos modificadores en función de la temperatura de calcinación .....	10
4.3. Estudio de varios modificadores en sus condiciones óptimas .	11
4.4. Selección del modificador .....	11
5. CONDICIONES OPERATORIAS UTILIZANDO $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ COMO MODIFICADOR .....	13
5.1. Experiencias relativas a la temperatura de atomización .....	13
5.1.1. <i>Optimización del tiempo necesario para alcanzar                 la temperatura de atomización</i> .....	14
5.1.2. <i>Optimización del caudal de argón en la cámara de                 grafito</i> .....	14
5.1.3. <i>Optimización de la temperatura de atomización</i> .....	14
5.2. Utilización de la plataforma de L'vov .....	17
5.3. Introducción de una etapa de enfriamiento previa a la atomización .....	18
5.4. Condiciones de medida .....	18
5.5. Parámetros que afectan al modificador .....	19
5.5.1. <i>Preparación del modificador</i> .....	19
5.5.2. <i>Estudio de la cantidad de modificador a utilizar</i> .....	19
5.5.3. <i>Momento de la inyección del modificador</i> .....	21
6. INFLUENCIA DEL TIPO DE DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS .....	23
7. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ANÁLISIS UTILIZADO:	
Calibración directa frente al método de adición estándar .....	25
8. PARÁMETROS DE CALIDAD .....	28
9. CONCLUSIONES .....	29
10. REFERENCIAS .....	31
ANEXO: Condiciones instrumentales .....	32

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la actividad del hombre ha ido incrementando los niveles de metales pesados presentes en el medio ambiente. Algunas especies de estos metales se depositan de forma selectiva en la superficie de las pequeñas partículas de cenizas, en particular en el caso de cenizas volantes, constituyendo un riesgo potencial de contaminación de los residuos generados en los procesos de combustión del carbón. El conocimiento de la concentración de estos metales, a nivel de elementos traza, en estas cenizas, puede jugar un papel muy importante para detectar, tanto el grado de polución, como los mecanismos de distribución e incorporación de los metales pesados, que serán, en definitiva, los que afecten a cualquier sistema vivo.

En el caso particular del cadmio, aunque parece no tener una función esencial para la vida, presenta una evidente toxicidad, tanto para plantas, como animales, e incluso para el ser humano, en el que llega a producir hipertensión arterial y afectar a los riñones (1,2), por lo que su determinación resulta esencial. Los contenidos de cadmio en muestras medioambientales suelen ser muy bajos (3) y en el caso concreto de las cenizas se sitúan en torno a 1 ppm (4). En consecuencia, desde el punto de vista analítico, aunque se elijan métodos de extracción adecuados, las concentraciones en las disoluciones finales obtenidas no suelen superar el orden de las varias decenas de ppb, conteniendo con frecuencia un gran exceso de matriz con respecto al elemento a determinar. Por estos motivos, queda limitado el número de técnicas más convenientes para realizar este tipo de análisis, siendo una de las más apropiadas la de absorción atómica con horno de grafito, debido principalmente a su alta sensibilidad y selectividad, y a que se requiere una cantidad de muestra muy pequeña.

En este caso se hace imprescindible la utilización de modificadores de matriz, que eviten en lo posible las interferencias de tipo químico, generando compuestos de cadmio más estables frente a la temperatura y favoreciendo la volatilidad de los otros compuestos presentes durante el pretratamiento térmico, lo que contribuye a reducir las interferencias y a eliminar totalmente la pérdida del elemento a determinar debida a volatilizaciones conjuntas con la matriz. Son numerosos los estudios realizados en los últimos años en relación con la modificación química de la matriz en la determinación de elementos volátiles en diversos tipos de muestras. De forma genérica los modificadores se clasifican (3), según su naturaleza, en: **sales inorgánicas**, tales como las de amonio y fosfatos (2,5,6), **sales de elementos de transición**, como las de Pd

(7-12), Ni (9,12), Rh, Ru, W, Pt, etc.(8), y **aditivos orgánicos**, como ácido ascórbico (13), ácido cítrico, AEDT (14), etc., empleándose, tanto de forma individual, como combinando varios de ellos.

El objetivo del presente informe es describir el desarrollo de un método para la determinación de cadmio en muestras procedentes de las cenizas de combustión de carbón mediante absorción atómica con cámara de grafito (GFAAS), tras evaluar y comparar la eficacia de diferentes modificadores de matriz y de mezclas de los mismos para la estabilización térmica de dicho elemento. Para la corrección del fondo, se recurre al efecto Zeeman, sistema que se muestra muy efectivo y necesario cuando se analizan muestras con matrices tan complejas como éstas.

En primer lugar, se ha estudiado el comportamiento de diversos modificadores de matriz de distinta naturaleza a una determinada temperatura de calcinación, efectuándose una selección de los más adecuados. En una segunda experiencia, se ha deducido el máximo valor permisible de este parámetro para cada uno de ellos, variando dicha temperatura entre 500 y 1100°C. Por otra parte, y una vez elegido el modificador más favorable, se han efectuado ensayos para la optimización de los parámetros instrumentales y de operación más relevantes que afectan a la medida de las absorbancias: temperatura de atomización, utilización o no de la plataforma de L'vov, condiciones de medida, etc. Asimismo, se ha abordado el estudio de la influencia, durante la etapa de análisis mediante GFAAS, de diferentes formas de disolución de las muestras sólidas, y del comportamiento del modificador de matriz frente a los distintos tipos de ataques. Finalmente, con el fin de deducir si existen diferencias significativas debidas a efectos de matriz, se ha efectuado una comparación entre los resultados de los análisis obtenidos mediante calibración directa y mediante el método de adición estándar en este tipo de muestras.



## **2. INSTRUMENTACIÓN, REACTIVOS Y MÉTODOS**

### **Instrumentación**

- Espectrómetro de Absorción Atómica VARIAN, modelo SpectrAA-640Z con corrección de fondo mediante efecto Zeeman inverso, de configuración transversal, equipado con cámara de grafito modelo GTA-100, e inyector automático modelo PSD-100. Software SpectrAA-600 V3.02.
- Tubos de grafito pirolítico VARIAN Ref. 63-100023-00, y plataforma de grafito pirolítico "forked" VARIAN Ref. 63-100024-00.
- Placa calefactora VARIOMAG- Thermomodul 40ST.
- Microondas CEM, modelo MDS-2000.

### **Reactivos**

- Disolución certificada de 1000 mg/l de cadmio, Johnson Matthey Specpure, o similar, a partir de la cual, y por dilución con HNO<sub>3</sub> 0,5N, se preparan el resto de las disoluciones patrón.
- Disoluciones de 1000 mg/l, Johnson Matthey Specpure, o similar, de los siguientes elementos: Pd en medio HNO<sub>3</sub> 0,5N, Rh en HCl al 20%, Ru en HCl al 5%, W en HNO<sub>3</sub> al 5% con trazas de HF.
- Disolución de ácido cítrico al 2% preparada a partir del correspondiente producto Merck p.a.
- Disolución de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> al 2%, obtenida utilizando el reactivo sólido Merck Suprapur.
- Disolución de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al 0,4%, preparada mediante el empleo del producto Merck p.a.
- Agua de calidad ultrapura, con resistividad superior a 18 MΩ.cm.

Todas estas disoluciones de reactivos se guardan en contenedores de polietileno, previamente tratados durante al menos ocho horas con HNO<sub>3</sub> 4M, siendo enjuagados con agua de calidad ultrapura antes de su utilización. El mismo tratamiento se emplea para la limpieza de todo el material de vidrio y polietileno utilizado.

El material de referencia "Coal Fly Ash" del National Bureau of Standards, referencia NBS 1633a, se ha empleado para la deducción de los porcentajes del cadmio recuperado en cada uno de los estudios realizados.

## Métodos

Los estudios para la determinación de cadmio se han llevado a cabo con y sin modificador, usando calibraciones realizadas con patrones, en medio HNO<sub>3</sub> 0,5N, obtenidos por diluciones sucesivas, a partir de la disolución certificada conteniendo 1000 mg/l de dicho elemento. El programa de temperaturas del horno de grafito es el que se presenta en la tabla I. Las muestras y patrones se depositan en el tubo de grafito mediante el inyector automático (volumen total: 20 µl), siendo el volumen de muestra 5 µl y de 1 a 10 µl el de modificador. Los estudios de estabilización térmica se han llevado a cabo variando la temperatura del horno en la etapa de calcinación entre 500 y 1100°C.

**TABLA I.** Programa de temperaturas del horno de grafito para la determinación de cadmio

	ETAPA N°	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (S)	FLUJO DE Ar (l/min)
<b>Secado</b>	1	85	5,0	3,0
	2	95	40,0	3,0
	3	300	20,0	3,0
	4	300	20,0	3,0
<b>Calcinación</b>	5	500-1100	20,0	3,0
	6	500-1100	30,0	3,0
<b>Enfriamiento</b>	7	40	16,0	3,0
	8	40	8,0	3,0
	9	40	2,0	0,0
<b>Atomización(Lectura)</b>	10	1300-2300	0,8-2,2	0,0
	11	1300-2300	2,0	0,0
<b>Limpieza</b>	12	2500	4,0	3,0

### 3. PROCEDIMIENTOS DE DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS

**Procedimiento A:** Unos 0,25 g de muestra exactamente pesados se tratan con una mezcla de 5 ml de H<sub>2</sub>O de calidad ultrapura, 7,5 ml de HCl, 4 ml de HF y 2,5 ml de HNO<sub>3</sub>. La mezcla se calienta en un horno de microondas, según el programa que se detalla en la tabla II. Una vez enfriado el reactor de teflón, se vierte su contenido en una cápsula de teflón arrastrándolo con agua, y se adicionan 2 ml de HClO<sub>4</sub>, evaporándose hasta casi sequedad bajo lámpara de infrarrojo; se añaden 2 ml de HCl, traspasándose a un vaso de precipitados, que se coloca sobre una placa calefactora. Finalmente, se filtra, si es necesario, y se afora a 50 ml con agua de calidad ultrapura.

TABLA II. Programa del horno microondas para el ataque de las muestras

ETAPA	1	2	3
POTENCIA(W)	50	90	100
PRESIÓN (psi)	50	100	100
TIEMPO MÁXIMO (min)	60	60	60
TIEMPO A LA PRESIÓN INDICADA (min)	10	30	30
VENTILACIÓN (%)	100	100	100

**Procedimiento B:** Unos 0,25 g de muestra exactamente pesados se tratan con una mezcla de 5 ml de H<sub>2</sub>O de calidad ultrapura, 7,5 ml de HCl, 4 ml de HF y 2,5 ml de HNO<sub>3</sub>. La mezcla se calienta en un horno de microondas, según el programa que se detalla en la tabla II; tras enfriar el reactor de teflón, se añaden 20 ml de una disolución de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (15 g en 250 ml de agua); se filtra, si es necesario, y se afora a 50 ml con agua de calidad ultrapura.

**Procedimiento C:** Unos 0,25 g de muestra exactamente pesados se tratan con una mezcla de 5 ml de H<sub>2</sub>O de calidad ultrapura, 7,5 ml de HCl, 4 ml de HF y 2,5 ml de HNO<sub>3</sub>. La mezcla se calienta en un horno de microondas, de acuerdo con el programa que se resume en la tabla II. Se deja enfriar bien, y se filtra, en caso necesario, aforándose a 50 ml, en matraces de polietileno, con agua de calidad ultrapura.

En los tres casos, se utilizan ácidos concentrados de calidad Merck Suprapur.

#### **4. EVALUACIÓN DE DIFERENTES MODIFICADORES DE MATRIZ**

En los apartados siguientes, se describe el estudio efectuado, sobre el comportamiento del cadmio en presencia de diferentes modificadores de matriz. Se ha ensayado el empleo de modificadores de origen inorgánico, tales como  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , y mezcla de los mismos, así como, el de sales de elementos metálicos de transición del sistema periódico, como Pd, Rh, Ru y W, solas y mezcladas, incluyendo la adición a las mismas de compuestos orgánicos, como el ácido cítrico. La concentración empleada para cada uno de estos modificadores es la que se especifica en el apartado de reactivos cuando se utilizan individualmente, considerando combinaciones 1:1 cuando se emplean mezclas de los mismos. La única excepción se da en el caso del W+Pd+ácido cítrico, con concentraciones de 500 mg/l para ambos metales y del 1% para el ácido. Se ha intentado ir reduciendo en número este grupo de modificadores, y estudiar su comportamiento en función de la temperatura de calcinación, hasta elegir uno que nos ofrezca la máxima eficacia.

##### **4.1. Estudio de distintos modificadores a 600°C**

En la figura 1 se representan, en una gráfica de barras, los porcentajes de recuperación de cadmio obtenidos, operando con una temperatura de calcinación de 600°C, y empleando diferentes modificadores de matriz, solos o mezclados. De ella se deduce la necesidad de recurrir a este tipo de agentes, ya que, de lo contrario, se cometerán errores muy grandes en la determinación de este elemento, debido a que, por su alta volatilidad, no se efectúa de forma eficaz su separación de la matriz.

Asimismo, se observan grandes diferencias de comportamiento entre los distintos modificadores. Dentro del primer grupo de los considerados, tanto el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  como la combinación  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , operan de manera similar, dando lugar a recuperaciones entre el 98 y el 101% en los ensayos efectuados. El W es el que proporciona los mejores resultados de entre los modificadores que forman parte del segundo grupo, tanto cuando se emplea solo, como cuando se combina con Pd+ácido cítrico, obteniéndose recuperaciones de cadmio en torno al 100% en el primer caso, y superiores al 90% en el segundo.

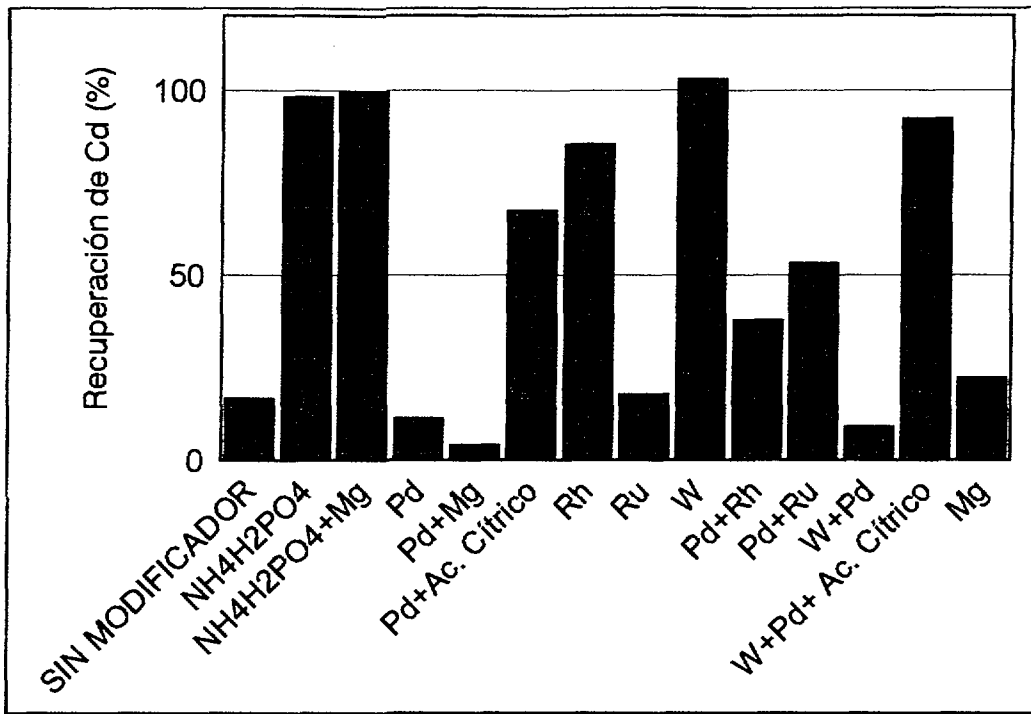


FIGURA 1. Eficacia de distintos modificadores en la determinación de cadmio a una temperatura de calcinación de 600 °C

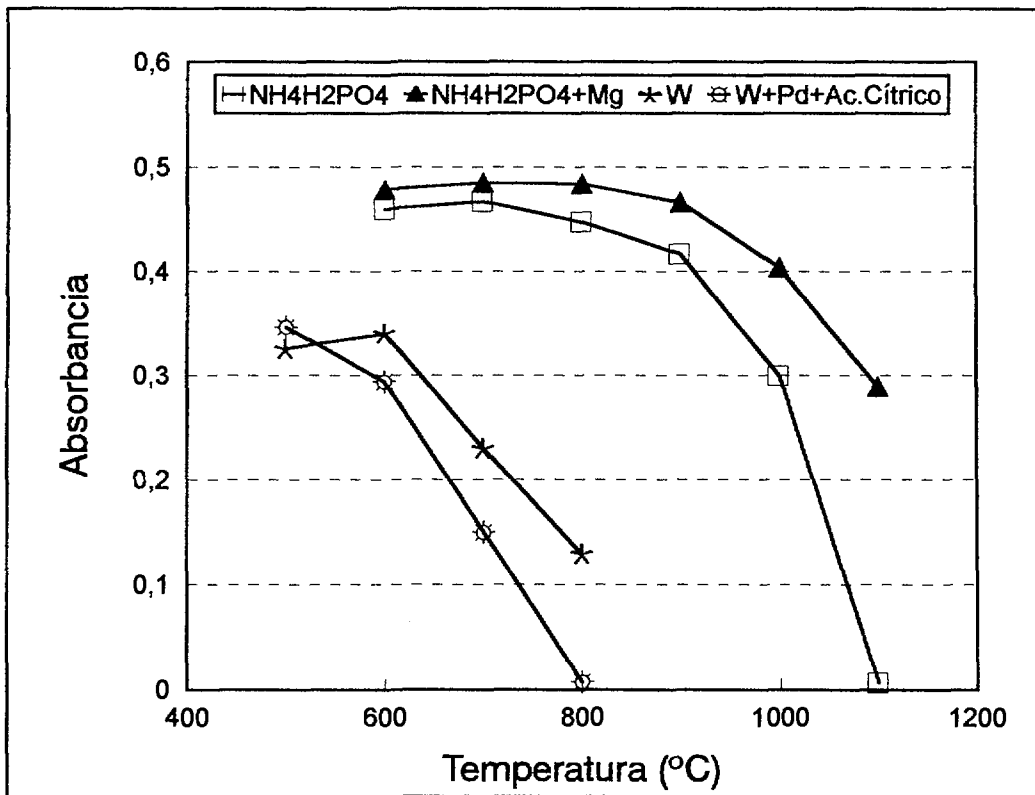


FIGURA 2. Eficacia de distintos modificadores en función de la temperatura de calcinación

Cabe destacar también el hecho de que, cuando se utilizan como modificadores sales de P, solo o con otras de Mg, se obtienen unas absorbancias en los fondos mucho mayores que cuando se recurre a los formados por sales de los elementos de transición. Estos fondos tan elevados se corrigen, con resultados muy satisfactorios, gracias al sistema basado en el efecto Zeeman inverso.

#### **4.2. Eficacia de los distintos modificadores en función de la temperatura de calcinación**

Se han elegido para este estudio aquellos modificadores que dan lugar a las absorbancias más altas y a recuperaciones de cadmio superiores al 90%. Para cada uno de ellos, se ha efectuado una nueva experiencia variando la temperatura de calcinación entre 500 y 1100°C, deduciéndose el valor de la absorbancia neta en cada caso.

En la figura 2 se representan gráficamente los resultados obtenidos, observándose que para las sales metálicas de elementos de transición es necesario aplicar una menor temperatura de calcinación para evitar pérdidas de cadmio, tanto cuando se emplean solas, como cuando se combinan varias de ellas, mientras que con las dos sales inorgánicas se puede operar con temperaturas más altas. Es necesario conseguir el empleo de una temperatura de calcinación alta, que favorezca la eliminación de los elementos que componen la matriz, pero asegurando que no se produzcan pérdidas de cadmio por volatilización.

De esta experiencia se deduce que, tanto en el caso del  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , como en el de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , se pueden emplear temperaturas de calcinación de hasta 900°C, por lo cual ambos podrían ser buenos candidatos como modificadores, mientras que, con empleo de W + Pd + Ac. Cítrico o de W solo, la temperatura máxima sin pérdidas de cadmio sería mucho menor (tabla III).

**TABLA III.** Temperatura de calcinación óptima para los distintos modificadores y recuperaciones en la determinación de cadmio

MODIFICADOR DE MATRIZ	T° CALCINACIÓN ÓPTIMA (°C)	RECUPERACIONES (%)	
		ALTURA	AREA
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	900	100,3	92,7
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	900	128,3	89,2
W	600	102,9	81,9
W + Pd + Ac. cítrico	500	122,1	84,8

#### **4.3. Estudio de varios modificadores en sus condiciones óptimas**

Empleando las temperaturas de calcinación óptimas, se han llevado a cabo nuevos ensayos para deducir las absorbancias netas para el material de referencia considerado, efectuándose las medidas, tanto mediante alturas de pico como mediante áreas. A partir de ellas, y por comparación con las obtenidas con disoluciones patrón, se han calculado las concentraciones correspondientes, así como los porcentajes de recuperación con respecto a los valores certificados (tabla III).

De estos datos se deduce que, por lo general, cuando se opera con alturas de pico, los porcentajes de recuperación son mayores que cuando se consideran áreas, no pudiendo decidirse claramente, con estos datos, cuál es el modo de medida más favorable.

#### **4.4. Selección del modificador**

Los mecanismos de actuación de los dos tipos de modificadores son completamente distintos. Cuando se emplean los de elementos metálicos de transición, mezclados con aditivos reductores orgánicos, se favorece la formación, por descomposición térmica, de sustancias reductoras, como C, CO y H<sub>2</sub>, que provocan la reducción del modificador a estados metálicos, que a su vez forman aleaciones con el elemento a determinar.

El comportamiento del otro grupo de modificadores es bien distinto, ya que los compuestos de fosfato tienden a enlazarse con los iones de cadmio, formando precipitados que se transforman en pirofosfatos durante el pretratamiento, estabilizándolos térmicamente. Por otra parte, el Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> da lugar a mezclas entre el MgO y el CdO, llegando a la atomización de éste vía sublimación (3). Además es preferible el empleo de sales amónicas, ya que se descomponen más fácilmente en el horno que las sódicas o potásicas, favoreciendo la formación más rápida de los compuestos de cadmio previsibles, lo que se manifiesta en un aumento de la estabilidad de dicho elemento (15,16). Según Tsalev et al. (3), la eficacia de la separación de la matriz en la etapa de tratamiento térmico previo a la atomización aumenta con el empleo de varios modificadores de diferente naturaleza de forma simultánea; así, la presencia conjunta de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> puede favorecer la atomización a temperaturas altas.

De los estudios descritos en apartados anteriores, se deduce que el NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, tanto cuando se emplea de forma individual, como en combinación con el Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, proporciona resultados muy favorables, a pesar de que da lugar a fondos bastante elevados. La presencia de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hace que el fosfato no sea tan corrosi-

vo cuando la muestra se introduce en el homo de grafito, y, aunque no favorece el uso de temperaturas de calcinación superiores, disminuye ligeramente las absorbancias del fondo, con respecto a las obtenidas con su empleo individual. En cualquiera de los dos casos, la corrección del fondo mediante empleo del efecto Zeeman resulta satisfactoria. Por dichas razones, para posteriores estudios se ha elegido la mezcla de 2% de  $NH_4H_2PO_4$  y 0,4% de  $Mg(NO_3)_2$  en medio  $HNO_3$  0,5N como modificador óptimo.

En el caso de no contar con un sistema eficaz para la corrección del fondo, tanto el W, como la mezcla W+Pd+ácido cítrico, pueden utilizarse satisfactoriamente como modificadores, con buenas recuperaciones del cadmio, a pesar de presentar absorbancias de pico significativamente más bajas.



## 5. CONDICIONES OPERATORIAS UTILIZANDO $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ COMO MODIFICADOR

### 5.1. Experiencias relativas a la temperatura de atomización

En las experiencias descritas en el apartado 4 se empleó una temperatura relativamente alta ( $2300^\circ\text{C}$ ) para asegurar la máxima atomización del cadmio; sin embargo, no conviene incrementarla innecesariamente, ya que provoca el desgaste de los tubos de grafito, una mayor atomización de otros elementos que pueden actuar como interferentes, etc.

Previamente a la deducción del valor óptimo de dicha temperatura, se han considerado otros factores que son relevantes en esta etapa: el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de atomización y la cantidad de gas que fluye dentro de la cámara de grafito. Todos estos estudios se han efectuado manteniendo una temperatura de calcinación de  $900^\circ\text{C}$ , valor más adecuado, según se ha indicado anteriormente.

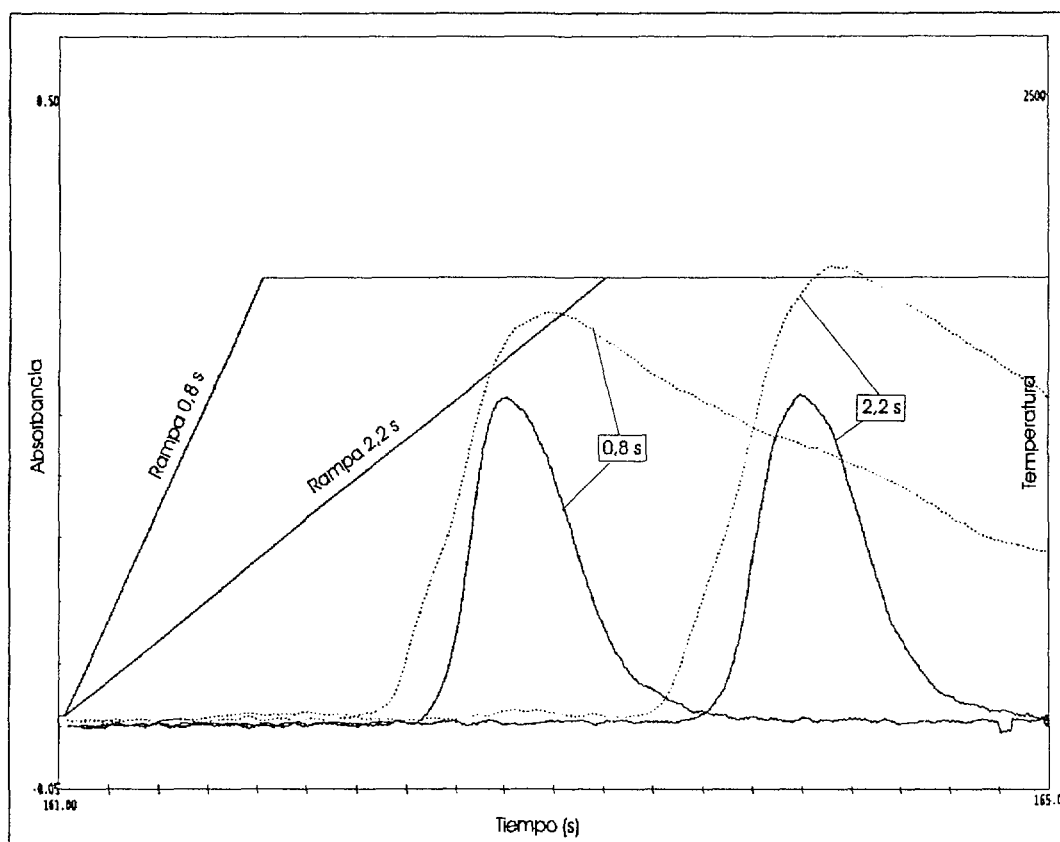


FIGURA 3. Absorbancias netas (trazo continuo) y sus fondos correspondientes (trazo punteado) en función del tiempo, empleando una temperatura de atomización de  $1800^\circ\text{C}$  y tiempos de 0,8 y 2,2 segundos para alcanzarla.

### 5.1.1. Optimización del tiempo necesario para alcanzar la temperatura de atomización

Se han efectuado sendos ensayos, operando con una temperatura de atomización de 1800°C y tiempos para alcanzarla de 2,2 y de 0,8 segundos, respectivamente. Este último es el mínimo requerido por el equipo para pasar de 900°C a 1800°C. En ambos casos, las curvas de la absorbancia neta obtenidas en función del tiempo son similares (figura 3), si bien, para un tiempo de 0,8 segundos, se alcanzan antes los 1800°C y se produce la atomización del cadmio con 1,2 segundos de antelación, lo cual es coherente con la demora de 1,4 segundos en la consecución de la temperatura de atomización. Por tanto, se puede deducir que el empleo del tiempo mínimo para alcanzar la temperatura de atomización proporciona los resultados más satisfactorios.

### 5.1.2. Optimización del caudal de argón en la cámara de grafito

Se ha ensayado la reducción de dicho caudal, establecido durante todo el programa en 3 l Ar/min., tanto durante la etapa de atomización, como en los dos segundos previos a la misma, de manera que se consiga una cierta estabilidad en la medida. De estas experiencias, se ha deducido que las absorbancias netas obtenidas son extremadamente sensibles a estos cambios, siendo enormemente bajas cuando se mantiene el caudal, e incluso cuando se reduce a 1 l Ar/min., consiguiéndose absorbancias satisfactorias únicamente cuando se interrumpe totalmente el flujo del argón. El establecimiento de un periodo de 2 segundos previo a la etapa de atomización, con un flujo interrumpido de argón, resulta esencial para conseguir resultados reproducibles en la fase de medida.

### 5.1.3. Optimización de la temperatura de atomización

Para deducir experimentalmente la temperatura óptima de atomización, se han efectuado dos series de experiencias: una de ellas empleando la plataforma de L'vov y la otra en ausencia de la misma, es decir, depositando la muestra directamente en el interior del tubo de grafito con recubrimiento pirolítico.

En ambos casos, se han llevado a cabo barridos en función del tiempo empleando una muestra de ceniza de carbón y registrando, tanto la absorbancia neta obtenida, como la del correspondiente fondo, variándose la temperatura de atomización desde 1300°C a 2300°C en intervalos de 100°C. Se han obtenido así las figuras 4 y 5, con y sin empleo de la plataforma, respectivamente. De ellas se deduce que, a

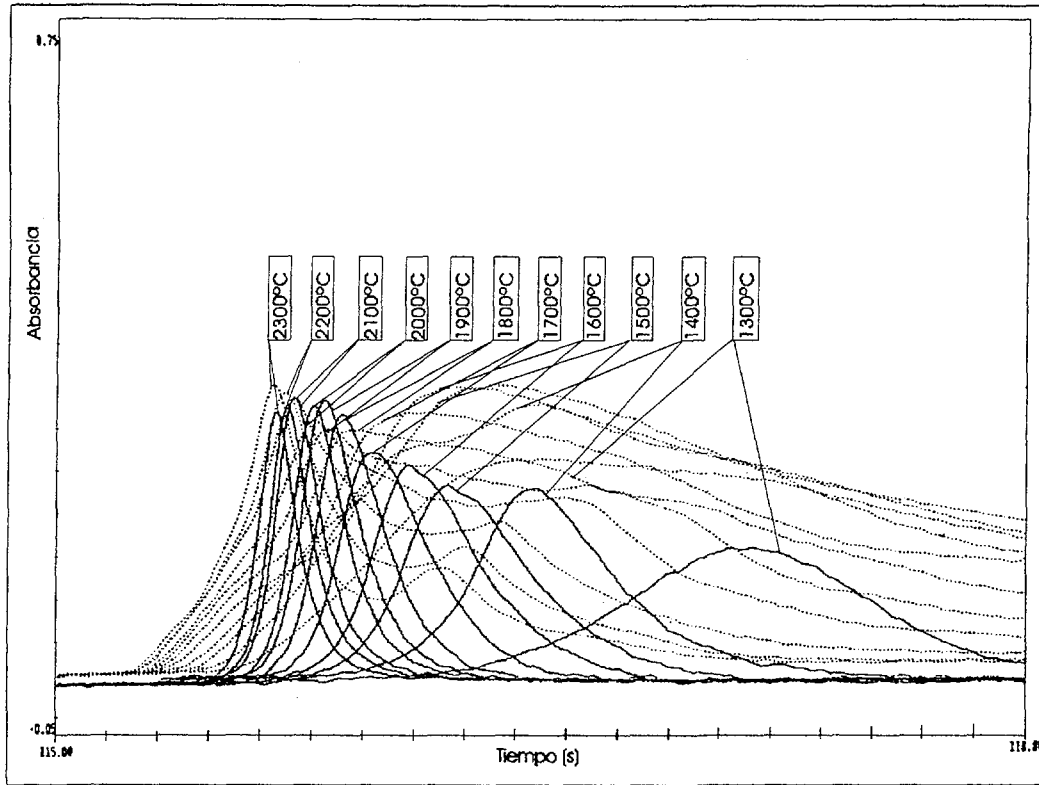


FIGURA 4. Curvas de absorbancia neta (trazo continuo) y sus fondos (trazo punteado) obtenidas a distintas temperaturas de atomización, empleando plataforma de L'vov

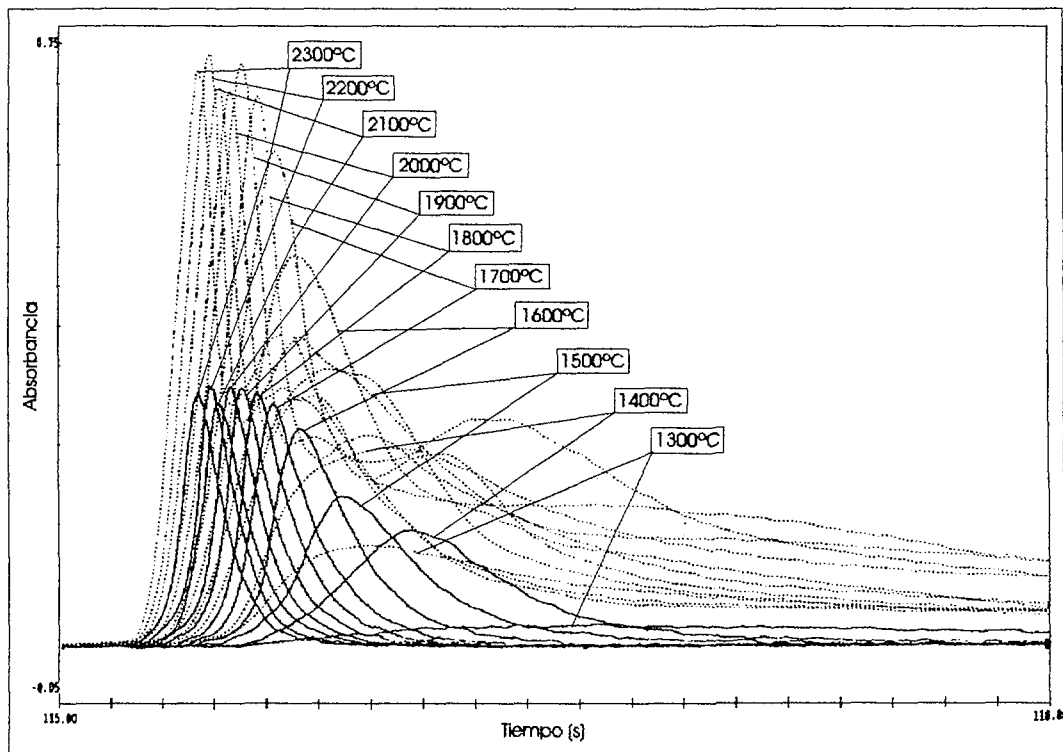


FIGURA 5. Curvas de absorbancia neta (trazo continuo) y sus fondos (trazo punteado) obtenidas a distintas temperaturas de atomización, sin empleo de plataforma de L'vov

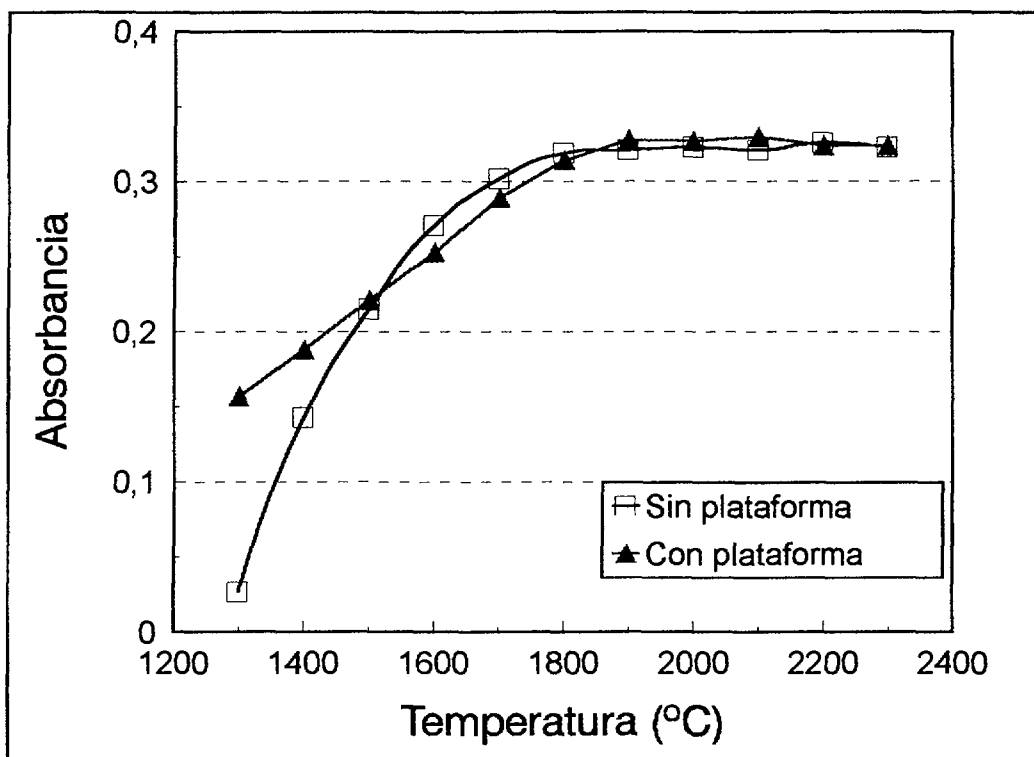


FIGURA 6. Evolución de la absorbancia en función de la temperatura de atomización

medida que se incrementa dicha temperatura, se obtienen picos de absorbancia neta más estrechos y de mayor altura, teniendo lugar la absorbancia máxima a tiempos menores, hasta alcanzar una cierta temperatura, a partir de la cual la altura máxima del pico permanece constante y la forma del mismo tampoco se altera significativamente.

Si comparamos ambas gráficas, podemos apreciar que en ambos casos se obtienen curvas similares y absorbancias equivalentes para temperaturas altas, mientras que existe una diferencia considerable en las absorbancias de los fondos (trazo punteado), siendo del orden del doble en ausencia de plataforma, aspecto no desdeñable a la hora de tomar decisiones. Pese a esta diferencia, las absorbancias netas son similares, lo cual confirma de nuevo la eficacia del empleo del efecto Zeeman para la corrección del fondo.

Para deducir el valor óptimo de la temperatura de atomización en cada caso, se ha representado gráficamente frente a este parámetro la absorbancia neta máxi-

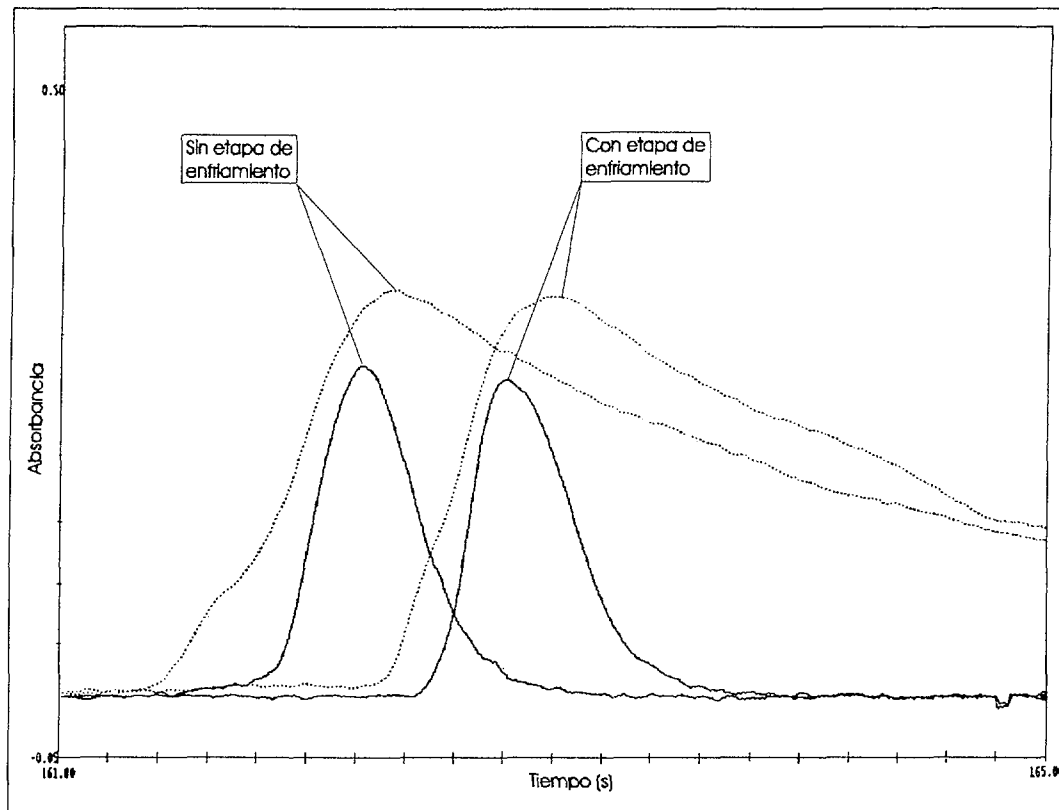


FIGURA 7. Ensayo del empleo de una etapa de enfriamiento previa a la atomización. Curvas de absorbancias netas (trazo continuo) y de sus correspondientes fondos (trazo punteado) en función del tiempo

ma obtenida (figura 6), llegándose a la conclusión de que, con empleo de la plataforma, la temperatura óptima es de 1900°C, siendo de 1800°C en caso contrario. Este resultado parece lógico si consideramos que, en presencia de la plataforma, la muestra sufre un calentamiento más homogéneo, pero también más tardío y de magnitud inferior, de ahí los 100°C de diferencia entre ambos casos.

## 5.2. Utilización de la plataforma de L'vov

En el apartado precedente se pone de manifiesto la influencia del empleo de la plataforma de L'vov sobre la temperatura de atomización. En lo que respecta a los resultados de los análisis, se puede concluir que, siempre que se opere en las condiciones más favorables, no existen diferencias notables en cuanto a la utilización o no de la misma.

### **5.3. Introducción de una etapa de enfriamiento previa a la atomización**

En ocasiones (5,17) se emplea una etapa de enfriamiento entre la de calcinación y la de atomización, de manera que se produzca un calentamiento brusco desde bajas temperaturas hasta alcanzar la correspondiente a esta última fase en un tiempo mínimo. Este hecho favorece la atomización rápida del cadmio, demorándose algo las contribuciones debidas a las absorciones molecular o inespecífica. Según Dubois (4), la etapa de enfriamiento hace que la cantidad de matriz no eliminada durante la fase de calcinación, lo sea tras la atomización del elemento a determinar.

En la figura 7 se observa que la introducción de una etapa de enfriamiento supone un retraso, tanto para el pico de absorbancias netas, como para el correspondiente al fondo, lo cual es consecuencia de la demora en la consecución de la temperatura de atomización. De dicha figura se deduce que, mientras los picos de absorbancia neta en ambas condiciones son similares en cuanto a la forma y al máximo en altura, en el caso de los fondos se observa una pequeña cola inicial cuando no se emplea la etapa de enfriamiento, que queda notablemente disminuida en presencia de esta última. A pesar de esta ligera diferencia, los resultados no vienen afectados significativamente, por lo que se ha decidido no incluir esta etapa, que supone un alargamiento del tiempo de análisis, sin una mejora significativa en los resultados.

### **5.4. Condiciones de medida**

De los estudios efectuados se ha deducido que, mientras la altura máxima del pico es más sensible a variaciones en las condiciones o a cambios de medio en las muestras, el área correspondiente permanece más estable, si bien, cuando se miden bajas concentraciones de cadmio, se producen mayores errores, debido a que la sensibilidad obtenida de esta forma es inferior a la que se consigue operando con altura de pico. Por tanto, se llega a la conclusión de que, cuando se analizan muestras con concentraciones superiores a 1  $\mu\text{g/l}$ , podemos efectuar la medida operando sobre áreas, mientras que es conveniente operar con alturas máximas para concentraciones menores.

Dentro de las condiciones de medida, se considera muy recomendable el empleo de una utilidad, denominada "PROMPT", incluida en el sistema informático del espectrómetro, que consiste en efectuar la medida, con altura o con área ("prompt height" o "prompt area", respectivamente), por duplicado, y calcular la desviación típica relativa entre ellas; si ésta es inferior a un cierto valor definido por el usuario (en

nuestro caso el 5 %), se pasa al análisis de la muestra siguiente; si la desviación es superior, se lleva a cabo una nueva medida y se vuelve a calcular la desviación, y así sucesivamente hasta completar el número máximo programado. Mediante esta utilidad se disminuye considerablemente el tiempo total requerido para una serie de muestras, sin que venga afectada la precisión.

En el anexo se muestran las condiciones de medida que se han deducido de nuestras experiencias; se clasifican en varios grupos: condiciones generales, parámetros del horno, parámetros para el muestreador automático y parámetros de inyección del modificador.

## **5.5. Parámetros que afectan al modificador**

En este apartado se consideran tres aspectos que pueden afectar al comportamiento del modificador, como son el medio en el que vaya disuelto, la cantidad necesaria del mismo y el momento en el que se introduce en la cámara de grafito.

### **5.5.1. Preparación del modificador**

Los compuestos  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  se disuelven fácilmente en agua de calidad analítica. Aunque Manning y Slavin (18) recomiendan la preparación de estas sales en medio nítrico para mantener su estabilidad, en nuestras experiencias no se han observado diferencias apreciables entre el empleo del medio acuoso y el del ácido nítrico 0,5N, incluso al efectuar el ensayo transcurridos dos meses desde la preparación, por lo que deducimos que, en este plazo de tiempo, no se producen alteraciones. Aún así, por precaución, hemos optado por la segunda alternativa.

### **5.5.2. Estudio de la cantidad de modificador a utilizar**

Operando con una cantidad fija de muestra de 5  $\mu\text{l}$ , procedente de los procedimientos de disolución descritos, se ha ensayado el empleo de diferentes volúmenes de inyección de un modificador, formado por 2% de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y 0,4% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . En la figura 8 (a-b) se muestran las gráficas de absorbancia neta (trazo continuo) y su correspondiente fondo (trazo punteado) obtenidas empleando diferentes volúmenes de modificador para una muestra de ceniza de combustión (a) y para una disolución patrón sintética (b). En el caso de la ceniza, el comportamiento es similar para las curvas de absorbancia neta cuando dicho volumen es igual o superior a 5  $\mu\text{l}$ , presentándose un ensanchamiento de los picos y una menor reproducibilidad para valo-

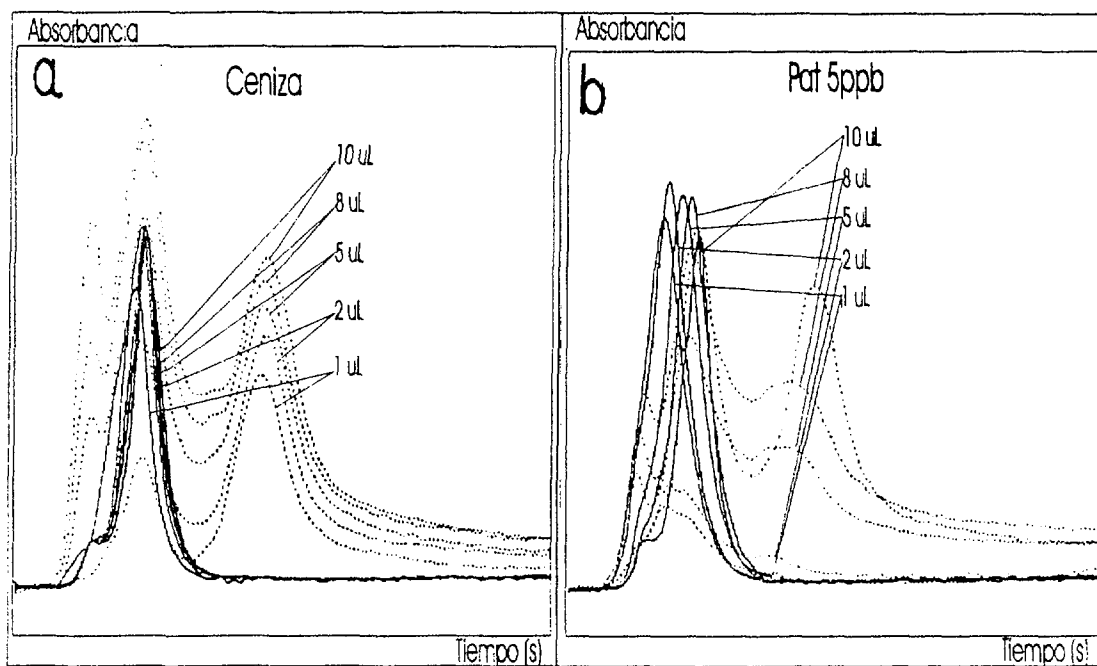
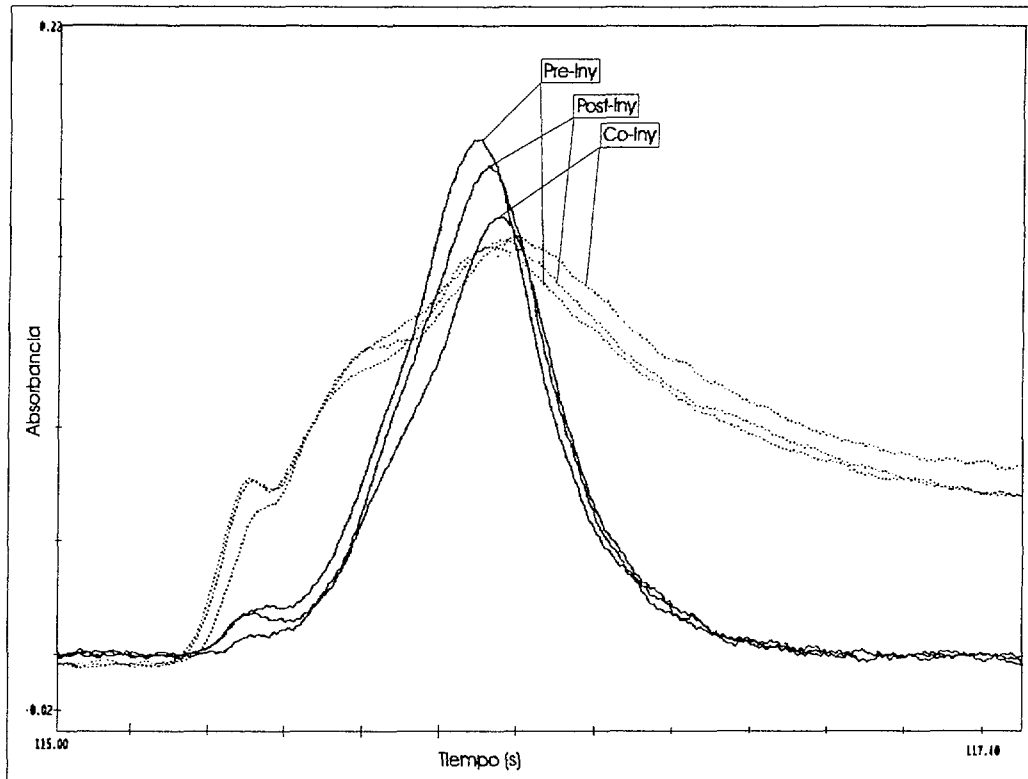


FIGURA 8. Influencia del volumen de modificador introducido sobre las absorbancias netas (trazo continuo) y los fondos (trazo punteado)

res menores. La absorbancia de los fondos va aumentando de forma más o menos proporcional a medida que lo hace el volumen de modificador, lo cual muestra claramente la contribución de éste. Como consecuencia, hemos establecido una situación de compromiso entre no aumentar innecesariamente el fondo y asegurar la actuación adecuada del modificador, optando por una cantidad de 5  $\mu\text{l}$ .

La disolución patrón, que contiene únicamente cadmio en un medio de ácido nítrico 0,5 N (figura 8b), presenta un comportamiento similar en cuanto a la altura del pico de absorbancias netas, sea cual sea la cantidad del modificador. Este hecho tienen su explicación si pensamos que, para este tipo de muestra, no están presentes otros elementos que puedan afectar a la absorbancia del cadmio, por lo que una mínima cantidad de modificador será suficiente para que reaccione con dicho elemento, dando lugar a absorbancias máximas constantes.





**FIGURA 9.** Influencia del momento de la inyección del modificador, con respecto a la muestra, sobre las absorbancias netas (trazo continuo) y sobre los fondos (trazo punteado), en tres situaciones: Pre-Iny, inyección previa del modificador; Co-Iny, conjuntamente y Post-Iny, posteriormente

Por otra parte, si la concentración en las muestras es muy baja y se requiere un mayor volumen de inyección de éstas con el fin de obtener una mayor absorbancia neta, es necesario aumentar el volumen de modificador en una proporción igual al correspondiente a la muestra. En estos casos, se ha confirmado que el comportamiento del modificador es similar en todos los aspectos al estudiado en las condiciones anteriores.

### 5.5.3. Momento de inyección del modificador

Se ha ensayado la introducción del modificador en tres momentos distintos con respecto a la de la muestra: conjuntamente (Co-Iny.), previamente (Pre-Iny.) y posteriormente (Post-Iny.). Las absorbancias netas registradas, así como los fondos correspondientes, se representan en la figura 9. Mientras que las absorbancias correspondientes a los fondos son similares en todos los casos, se observa una sensi-

bilidad algo inferior cuando se inyecta el modificador conjuntamente con la muestra, siendo máxima en el caso de introducción previa a la de la misma. Cuando la introducción no es simultánea, se efectúa la inyección del primer componente (muestra o modificador, según el caso), y se procede al calentamiento según los parámetros de medida de la primera etapa, hasta completarla; después se introduce el otro componente y se continúa con las restantes etapas. Como consecuencia, se prefiere la introducción previa del modificador, dada la mayor sensibilidad, a pesar de que suponga un ligero aumento en el tiempo de análisis de cada muestra.

## 6. INFLUENCIA DEL TIPO DE DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA

Según se ha descrito en el apartado 3, se han ensayado tres procedimientos para disolver el cadmio. Los objetivos que se pretende conseguir son, por un lado, descomponer todos los compuestos de cadmio presentes, de manera que pueda liberarse este elemento y pasarlo a disolución, y, por otro, proporcionar un medio adecuado para el análisis mediante espectrometría de absorción atómica electrotrémica.

De estos ensayos, se ha observado que, con cualquiera de los procedimientos ensayados, se observa un residuo negro, consecuencia de un ataque incompleto. Si se comparan los tres procedimientos, se puede observar que la primera parte (ataque en medio ácido con microondas) es idéntica para todos ellos, presentándose variaciones en las etapas siguientes. El procedimiento A es el más laborioso, ya que requiere una mayor manipulación de las muestras y tiempos de operación más largos; sin embargo, es el que elimina de forma más eficaz los ácidos añadidos, incluido el HF, llevando la muestra al medio más adecuado. En el procedimiento B, el HF presente reacciona con el  $H_3BO_3$  añadido, formando complejos que no interaccionan con los recipientes de vidrio. En este caso, el  $H_3BO_3$  debe emplearse en concentración bastante elevada y esto puede plantear problemas de cristalización durante la etapa de filtrado; además, la adición de esta especie en concentración importante puede alterar el proceso de análisis. El procedimiento C es el más sencillo y el que exige menor manipulación, requiriendo únicamente la utilización de material de polietileno.

**TABLA IV.** Porcentajes medios de recuperación y precisiones obtenidas para los diferentes tipos de procedimientos de disolución de las muestras

	PROCEDIMIENTO A		PROCEDIMIENTO B		PROCEDIMIENTO C	
	RECUPER. (%)	PRECISIÓN ( $\sigma_{n-1}$ )	RECUPER. (%)	PRECISIÓN ( $\sigma_{n-1}$ )	RECUPER. (%)	PRECISIÓN ( $\sigma_{n-1}$ )
ALTURA	109,1	14,0	82,7	31,7	102,9	19,4
ÁREA	101,1	4,4	102,6	29,4	99,2	5,4

Analizando en cada caso la disolución resultante, se han calculado los porcentajes de recuperación operando tanto con altura como con área de pico (tabla IV). En general, los resultados obtenidos con la primera de dichas magnitudes son mas elevados en las muestras disueltas por los procedimientos A y C, ocurriendo lo contrario en el caso de las muestras correspondientes al ataque B. En general, estos valores se alejan en mayor medida de los reales y presentan una mayor incertidumbre, por lo que resulta preferible efectuar las medidas sobre áreas integradas. En la

misma tabla se incluyen también las precisiones de los resultados, expresadas como  $\sigma_{n-1}$ , obtenidas a partir de los valores resultantes de las medidas, en seis días distintos, de muestras atacadas por duplicado para cada procedimiento de disolución.

Se ha observado que, con el procedimiento B, las absorbancias obtenidas para los fondos están sometidas a variaciones aleatorias y llegan incluso, en ocasiones, a superar cuatro unidades de absorbancia. Este hecho se refleja en los valores desfavorables de las precisiones (tabla IV) y nos induce a rechazar este tipo de procedimiento de disolución, a pesar de que la recuperación media pueda resultar aceptable.

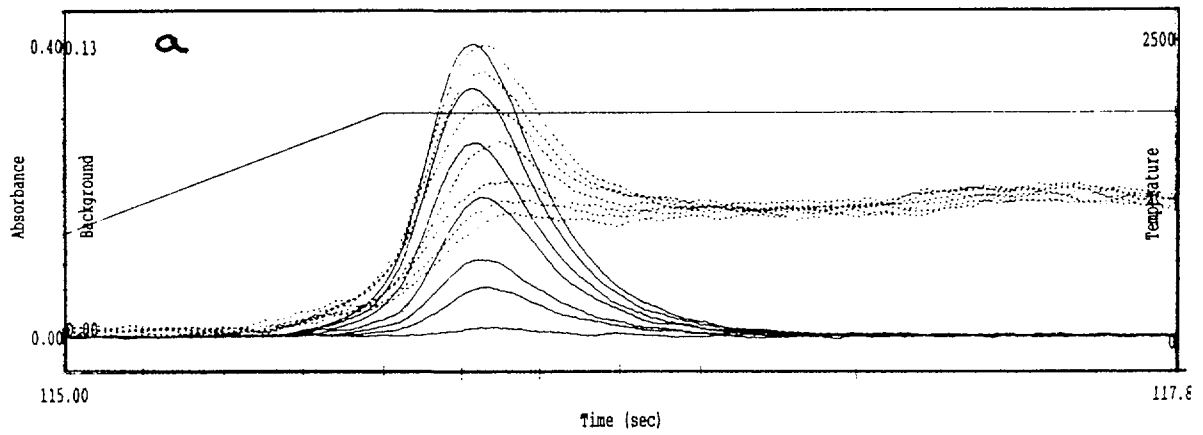
Comparando los otros dos procedimientos, se puede deducir que en el caso A, debido al ataque con ácido perclórico, se elimina la influencia de ciertos reactivos, y esto se traduce en la existencia de picos bastante definidos; en cambio, en las muestras atacadas según el procedimiento C, se produce una tendencia más o menos marcada a la formación de dos picos distintos, siendo el primero de menor magnitud. Esta clara inestabilidad en la forma de la curva de absorbancias netas se traduce en una mayor incertidumbre en las medidas de absorbancias en altura de pico, siendo más favorable la medida en áreas (tabla IV). Comparando las recuperaciones obtenidas utilizando los procedimientos A y C, midiendo de esta forma, se puede concluir que no hay grandes diferencias entre ambos.

## **7. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ANÁLISIS UTILIZADO: Calibración directa frente al método de adición estándar**

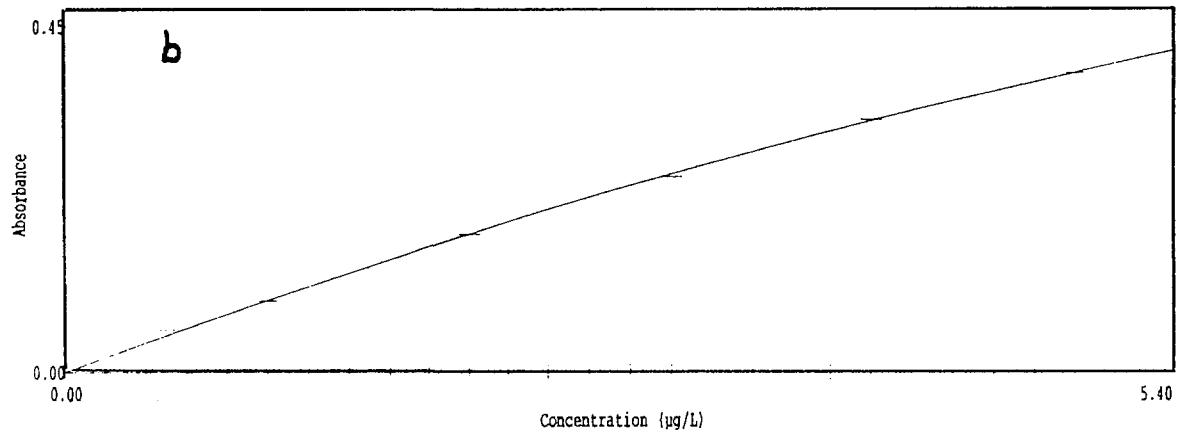
Se han estimado las concentraciones de cadmio en muestras de cenizas, empleando tanto el método de adición estándar como el método de análisis directo frente a patrones en medio  $\text{HNO}_3$  0,5N.

En las figuras 10 y 11 se representan, respectivamente, la curvas de calibrado correspondientes al análisis directo y al método de adición estándar, tanto efectuando las medidas con alturas como con áreas; se observa que, en ambos casos, el ajuste a una recta se efectúa de forma más favorable operando con áreas. Comparando los resultados obtenidos por ambos métodos, se deduce que son similares y coherentes con los valores reales, siempre que la medida se efectúe con áreas.

Cd #62  
Cd1/12/97MDir.Con plat.900/1900  
Calibration # 1



Cd #62  
Cd1/12/97MDir.Con plat.900/1900  
Calibration # 1 Peak Height



Cd #62  
Cd1/12/97MDir.Con plat.900/1900  
Calibration # 1 Peak Area

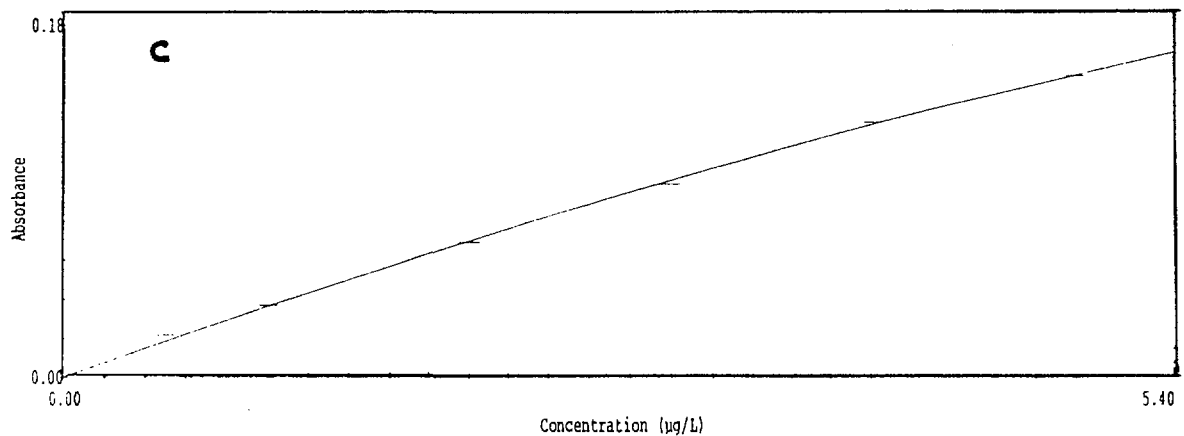
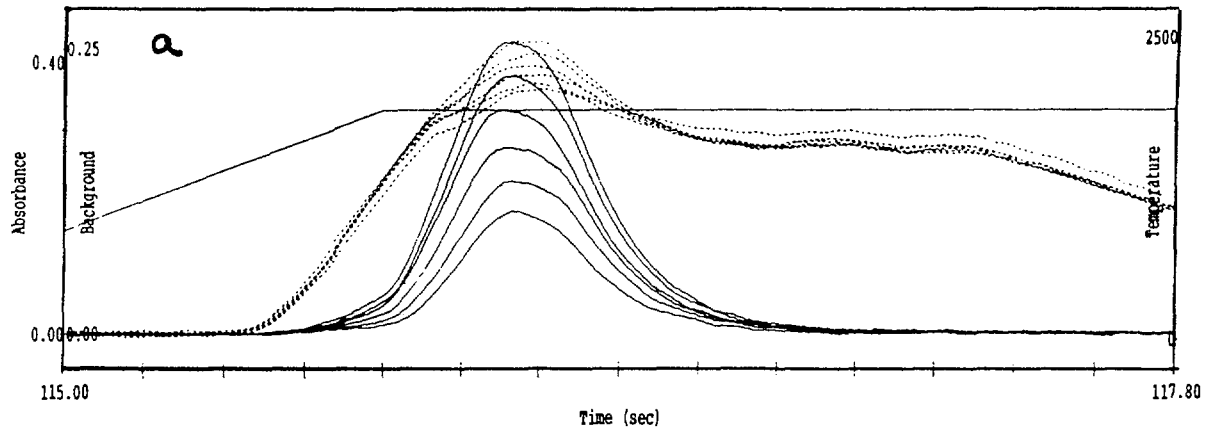
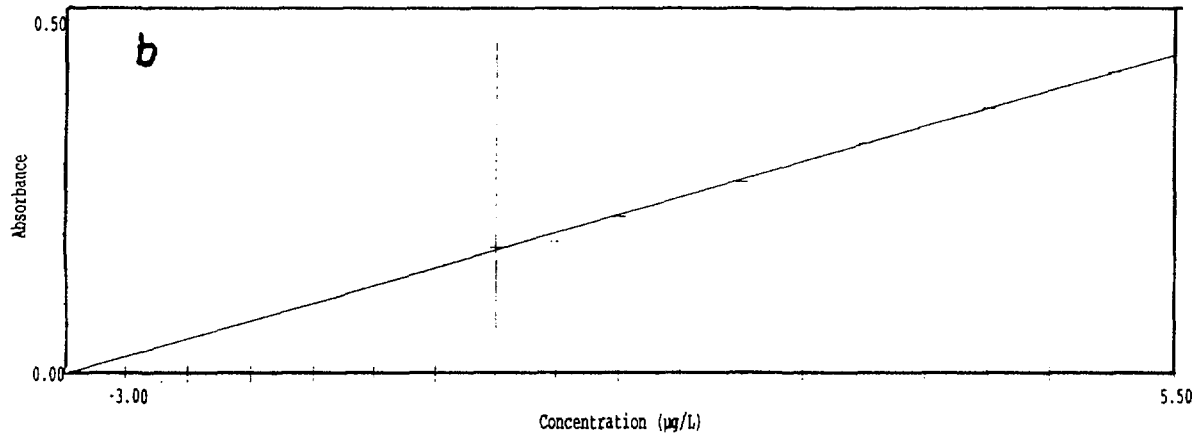


FIGURA 10. Calibrado según el método de análisis directo. a) Curvas de absorbancia neta (trazo continuo) y sus fondos (trazo punteado) obtenidas para cada una de las disoluciones patrón; b) curva de calibrado con medidas con alturas de pico; c) Id. con áreas integradas.

Cd #43  
Cd 1/12/97MAddCon plat.900/1900  
Calibration # 1



Cd #43  
Cd 1/12/97MAddCon plat.900/1900  
Calibration # 1 Peak Height



Cd #43  
Cd 1/12/97MAddCon plat.900/1900  
Calibration # 1 Peak Area

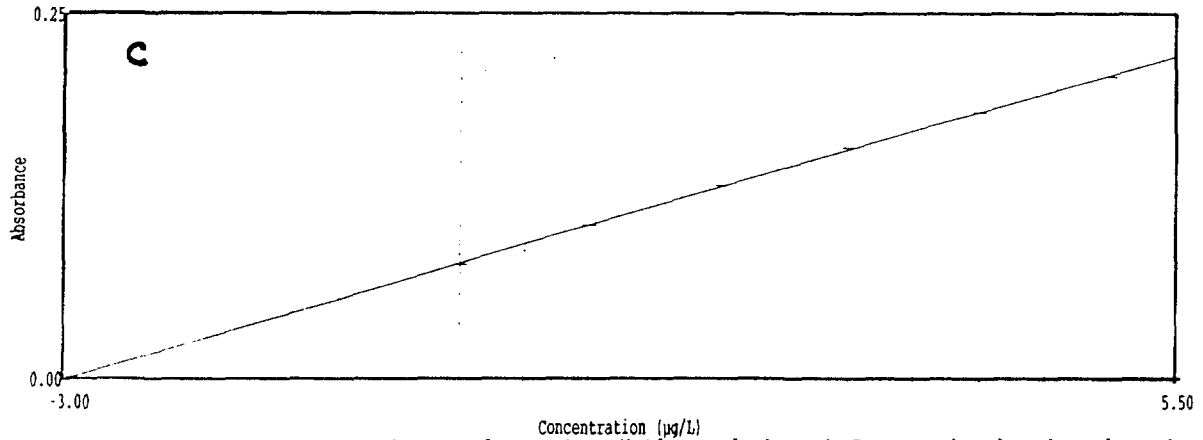


FIGURA 11. Calibrado según el método de adición estándar. a) Curvas de absorbancia neta (trazo continuo) y sus fondos (trazo punteado) obtenidas para cada una de las disoluciones patrón; b) curva de calibrado con medidas con alturas de pico; c) Id. con áreas integradas.

## 8. PARÁMETROS DE CALIDAD

En la tabla V se muestran los valores de cada uno de los parámetros de calidad referidos a las muestras disueltas introducidas en la cámara de grafito, comparándose los correspondientes a las medidas efectuadas con altura y con área de pico.

TABLA V. Parámetros de calidad.

	ALTURA	ÁREA
LIMITE DE DETECCIÓN ( $\mu\text{g/l}$ )	0,14	0,13
SENSIBILIDAD (u.Abs/ $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	0,087	0,035
CONCENTRACIÓN CARACTERÍSTICA ( $\mu\text{g/l}$ )	0,05	0,12
MASA CARACTERÍSTICA (pg)	0,25	0,63

Los límites de detección se han calculado considerando tres veces la desviación típica de las concentraciones obtenidas del análisis de la disolución patrón de  $0,5 \mu\text{g/l}$ . Los valores referidos a muestra inicial son de 28 y 26 ng/g, operando con altura y área, respectivamente.

La sensibilidad viene dada por la pendiente de la ecuación de calibrado. Cabe destacar que, mientras los límites de detección deducidos a partir de las alturas y las áreas son semejantes, no ocurre lo mismo con la sensibilidad. Este hecho se debe a que, si bien las absorbancias obtenidas midiendo con áreas son considerablemente inferiores a las correspondientes a la altura de pico, la precisión es mayor; esta estabilidad es más notoria al medir en distintos días o variar ligeramente ciertas condiciones.

La sensibilidad depende de las condiciones de medida, por lo que, para la comparación de métodos en cámara de grafito, se recurre a los términos de concentración y masa características, definidos como la concentración o masa del elemento a determinar correspondiente a una absorción neta de un 1%, es decir, a una absorbancia de 0,0044. Mientras que la concentración característica es dependiente del volumen de muestra introducida, la masa característica no lo es.

La precisión, para cada uno de los procedimientos de disolución de las muestras, ha sido calculada según se describe en el apartado 6 y viene indicada en la tabla IV.



## 9. CONCLUSIONES

Las consideraciones más relevantes que cabe destacar de los estudios objeto del presente informe son las siguientes:

- Es necesario el empleo de un modificador de matriz para la determinación de cadmio mediante GFAAS; de lo contrario, los componentes de aquella estarán presentes en la etapa de atomización, dando lugar a resultados muy desfavorables.
- El empleo como modificador de sales metálicas inorgánicas de los elementos de transición permite operar con una temperatura de calcinación máxima de 500-700°C sin pérdida de cadmio, mejorando su efectividad cuando se encuentran mezcladas varias de ellas o cuando se añade un reductor orgánico, como puede ser el ácido cítrico.
- Los mejores resultados se obtienen con  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y con  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , eligiéndose esta mezcla, ya que el  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  contribuye a disminuir, tanto la alta volatilidad del cadmio, como la acción corrosiva que presenta el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  solo, proporcionando fondos ligeramente más bajos y permitiendo el empleo de temperaturas de calcinación de hasta 900°C. Se opera con una disolución nítrica al 2% de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , mezclada con  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  al 0,4%, en cantidades de 5  $\mu\text{l}$  por cada 5  $\mu\text{l}$  de muestra, efectuándose la inyección previamente a la de esta última.
- En todos los casos, se observa una corrección del fondo adecuada empleando el efecto Zeeman inverso, lo que se traduce en una buena recuperación del contenido de cadmio en las muestras. De no contar con este tipo de corrección, los modificadores formados por W o por W+Pd+Ac. cítrico proporcionan también muy buenos resultados, ya que, a pesar de dar lugar a absorbancias netas menores, las absorbancias del fondo son también bajas, consiguiéndose recuperaciones satisfactorias.
- Tras efectuar un estudio en profundidad de los parámetros instrumentales y de operación, con empleo del modificador elegido, se han deducido las condiciones óptimas, que quedan resumidas en el anexo.
- Se recomienda el empleo de la plataforma de L'vov, ya que contribuye a la disminución de la absorción debida al fondo, y proporciona un medio más uniforme para la calcinación y atomización de toda la muestra introducida.
- La disolución de las muestras empleando los procedimientos A ó C proporciona buenos resultados, no habiendo diferencias significativas entre ambos, siempre

que las medidas se efectúen sobre áreas integradas; en cambio, el procedimiento B da lugar a fondos excesivamente elevados y a recuperaciones fluctuantes.

- Los resultados obtenidos operando con áreas son similares, tanto si se emplea el método de análisis directo mediante curva de calibrado, como el método de adición estándar.
- El límite de detección obtenido es de 26 ng/g, operando con áreas. Los restantes parámetros de calidad vienen resumidos en las tablas IV y V.

## 10. REFERENCIAS

1. Ramos, L., Hernández, L.M., González, M.J. *J. Environ. Qual.* **23**, 50-57 (1994).
2. Brodie, K.G., Matousek, J.P. *Anal. Chim. Acta* **69**, 200-202 (1974).
3. Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Mandjukov, P.B., *Spectrochim. Acta* **13(3)**, 225-270 (1990).
4. Landsberger, S., Cerbus, J.F., Larson, S. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* **192(2)**, 265-274 (1995).
5. Dubois, J.P. *J. Trace and Microprobe Techniques* **9( 2-3)**, 149-163 (1991).
6. Olayinka, K.O., Haswell, S.J. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 171-173 (1989).
7. Schilderman, P., Moonen, E., Kempers, P. *Environ. Health Perspectives* **105(2)**, 234-238 (1997).
8. Günther, K., Waldner, H. *Anal. Chim. Acta* **259**, 165-173 (1992).
9. Acar, O., Rehber, A., Kihc, Z. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **357**, 656-660 (1997).
10. Xiao-Quan, S., Zhe-Ming, N., Li, Z. *Anal. Chim. Acta* **151**, 179-185 (1983).
11. *Ibid.* 269-277 (1985).
12. Havezov, Y., Jordanov, N., Ortner, H.M. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **339**, 871-873 (1991).
13. Criaud, A., Fouillac, C. *Anal. Chim. Acta* **167**, 257-267 (1985).
14. Guevremont, R. *Anal. Chem* **52**, 1574-1578 (1980).
15. Ediger, R.D. *At. Absorpt. Newsl.* **14(5)**, 127-130 (1975)
16. Sturgeon, R.E., Berman, S.S., Desaulniers, A., Russell, D.S. *Anal. Chem.* **51(4)**, 2364-2369 (1979).
17. Bass, D.A., Tenkate, L.B. *At. Spectrosc.* **18(1)**, 1-12 (1997)
18. Manning, D.C., Slavin, W. *Appl. Spectrosc.* **37(1)**, 1-11 (1983).

**ANEXO**  
**Condiciones instrumentales**

## CONDICIONES INSTRUMENTALES

### *Parámetros generales*

Equipo	Varian-640Z
Modificador	2% de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y 0,4% de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{HNO}_3$ 0,5N
Longitud de onda	228,8 nm
Modo de medida	PROMT Area
Intensidad de la lámpara	4,0 mA
Anchura de rendija	0,5 mm
Altura de rendija	Reducida
Intervalo de absorbancia	0-1,5
Corrección de fondo	Zeeman
Algoritmo de calibración	Lineal o de segundo grado
Tipo de gas	Argón

### *Parámetros del horno*

Etapa N°	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Caudal Ar (l/min)	Lectura
1	85	5,0	3,0	NO
2	95	40,0	3,0	NO
3	300	20,0	3,0	NO
4	900	20,0	3,0	NO
5	900	28,0	3,0	NO
6	900	2,0	0,0	NO
7	1900	0,5	0,0	SI
8	1900	2,0	0,0	SI
9	2500	2,0	3,0	NO

### *Parámetros del automuestreador*

Modo de inyección	"Pre-Inyect"
Volumen de muestra	5 $\mu\text{l}$
Volumen de modificador	5 $\mu\text{l}$
Volumen total	20 $\mu\text{l}$